BEITRAG ZUR KENNTNISS

DER

ACETYLENREIHE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

IN GÖTTINGEN

VON

EMIL RUBIEN

AUS STRALSUND.

ACAD. LIBRARY BIBL.

GÖTTINGEN,

DRUCK DER UNIV.-BUCHDR. VON E. A. HUTH.

1867.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544702_0083

In einer 1857 veröffentlichten Arbeit über das Oenanthylenchlorür beschrieb Limpricht [1]) einen, bei anhaltendem Erhitzen desselben mit weingeistigem Kali, entstehenden Kohlenwasserstoff C_7H_{12} und machte auf die interessanten Resultate aufmerksam, welche ein Verfolg dieser Reaction wahrscheinlich liefern würde.

Jedoch erst nach der Entdeckung des Acetylen's durch Berthelot [2]) wendete sich die Aufmerksamkeit der Chemiker dieser neuen Reihe von Kohlenwasserstoffen zu; so dass in neuerer Zeit schon eine ziemliche Anzahl von Gliedern derselben durch Einwirkung von weingeistigem Kali auf die Chlorüre oder Bromüre der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} erhalten wurde.

---

1) Annal. d. Chem. u. Pharm. 103, 84.
2) Ebendas. 116, 116.

Wie interessant die ausführliche Untersuchung dieser neuen Reihe von Kohlenwasserstoffen zu werden verspricht, hoffe ich durch eine kurze Geschichte des Acetylen's darthun zu können, da dieses das bestuntersuchte Glied der Reihe ist.

Die für das Acetylen so sehr charakteristischen Niederschläge, welche es in vielen Salzlösungen z. B. ammoniakalischer Kupferchlorürlösung, ammoniakalischer Chlorsilberlösung u. s. w. hervorbringt, welche Eigenschaft den anderen gasförmigen Gliedern dieser Reihe ebenfalls zukommt, wurden schon im Jahre 1857 von Quet [1]) bemerkt, als derselbe die Einwirkung des electrischen Funkens auf Alkohol untersuchte. Genauere Angaben über diese Niederschläge wurden ein Jahr später von Boettger [2]) gemacht, welcher dieselben beim Durchleiten von Leuchtgas durch die angegebenen Salzlösungen erhielt; es blieb ihm jedoch das Gas, welches sich beim Lösen dieser Niederschläge in Salzsäure entwickelte, noch unbekannt.

Erst im Jahre 1860 entdeckte Berthelot [3])

---

1) Annal. d. Chem. u. Pharm. 108, 116.

2) Ebendas. 109, 351.

3) Ebendas. 116, 116.

die Zusammensetzung desselben und bezeichnete es als Acetylen.

Dieses, das unterste Glied einer Reihe von Kohlenwasserstoffen $\mathrm{C_nH_{2n-2}}$ scheint aus allen organischen Verbindungen zu entstehen, wenn sie längere Zeit einer die Rothglühhitze erreichenden Temperatur ausgesetzt werden; ausserdem bei unvollständiger Verbrennung derselben, gleichgültig, ob die Verbindungen der aromatischen Gruppe oder den sogenannten Fettkörpern angehören. Ebenso bildet es sich nach Berthelot [1]) durch Einwirkung des electrischen Funkens auf Gemische von Wasserstoff und kohlenstoffhaltigen aber wasserstofffreien Gasen oder Dämpfen, wie z. B. CO, $\mathrm{CS_2}$ und Cy.

Bemerkenswerth ist die synthetische Bildung desselben, welche aber nach Berthelots Beobachtungen [2]) nur unter dem Einfluss des electrischen Flammenbogens stattfindet, den man zwischen Spitzen gereinigter Kohle in einem Strome von reinem Wasserstoffgas hervorbringt.

Ebenso zersetzt sich das Kohlenstoffcalcium mit Wasser in Kalkhydrat und Acetylen (Wöhler) [3]).

---

1) Annal. d. Chem. u. Pharm. 140, 183.
2) Ebendas. 123, 112.
3) Ebendas. 124, 220.

Nach Schorlemmer [1]) sollen in den Destillationsprodukten der Bogheadkohle, der Cannelkohle, sowie in der gewöhnlichen Steinkohlennaphta, auch die Glieder dieser Reihe vorkommen. Nachgewiesen ist freilich erst das Glied C_6H_{10}, von dem er die Bromverbindung $C_6H_8Br_4$ analysirt hat.

Im Allgemeinen besitzen die Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n-2} die Mehrzahl der wesentlichen Eigenschaften des Elayl's und seiner Homologen.

Die directe Vereinigung mit den Halloiden Br und J ist an den meisten nachgewiesen, die Vereinigung mit den Wasserstoffsäuren, mit Schwefelsäure, mit den Elementen des Wassers und mit Wasserstoff meistens erst beim Acetylen.

Berthelot [2]) giebt an eine Acetylenschwefelsäure, so wie einen Acetylenalkohol erhalten zu haben, von der Formel C_2H_4O.

Die Vereinigung des Acetylen's mit Wasserstoff geschieht nach Berthelot [3]) leicht, wenn man wässriges Ammoniak auf Zink bei Gegenwart der Acetylen-Kupferverbindung einwirken lässt, oder

---

1) Annal. d. Chem, u. Pharm. 139, 244.
2) Ebendas. 116, 116.
3) Ebendas. 116, 116.

nach de Wilde [1]) beim Zusammenbringen eines Gemisches beider Gase mit Platinschwarz. Im ersten Falle bildet sich nur C_2H_4, während es im letzteren auf die Menge des angewandten Wasserstoffs anzukommen scheint, ob sich C_2H_4 oder C_2H_6 bildet.

In den explosiven Niederschlägen, welche die gasförmigen Glieder dieser Reihe in vielen Metallsalzlösungen hervorbringen, nimmt Berthelot [2]) eigenthümliche metallhaltige Radikale an; so z. B. nimmt er in den mit Kupfersalzen entstehenden Verbindungen das Radikal Cuprosacetyl C_2Cu_2H an und bezeichnet den in ammoniakalischer Kupferchlorürlösung entstehenden Niederschlag als Cuprosacetylenoxyd, entsprechend der Formel $(C_2Cu_2H)_2O$.

Die Alkalimetalle wirken nach Berthelot's [3]) Untersuchungen substituirend auf das Acetylen ein, und zwar bei gelinder Wärme unter Bildung von C_2HMn, bei Rothglühhitze unter Bildung von C_2Mn_2. Aus Allylen entsteht ebenfalls die Verbindung C_2Mn_2 gemäss der Gleichung:

$$C_3H_4 + 2Na = C_2Na_2 + C + 2H_2.$$

Die so erhaltenen Metallverbindungen zersetzen

---

1) Annal. d. Chem. u. Pharm. IV. Supplementband 378.
2) Ebendas. 138, 241.
3) Ebendas. 139, 158.

sich mit Wasser alle wieder unter Bildung von Acetylen.

Von allen Zersetzungen des Acetylen's scheinen aber die, welche es erleidet beim Erhitzen für sich, gemengt mit anderen Kohlenwasserstoffen, oder mit gewissen fremdartigen Körpern, die überraschendsten Resultate zu geben.

Wie Berthelot gezeigt hat, so können alle Glieder der Reihe C_nH_{2n} durch Condensation des ersten Gliedes CH_2 erhalten werden unter Umständen, wo der Entstehungszustand mitwirkt. Eine gleiche Eigenschaft kommt nach ihm dem Acetylen zu [1]). Dasselbe bildet beim Erhitzen für sich, durch Vereinigung von vier Molekülen das Styrol C_8H_8, durch Vereinigung von neun Molekülen das Reten $C_{18}H_{18}$, während der entstehende Naphtalinwasserstoff $C_{10}H_{10}$, eine Vereinigung von fünf Molekülen, welcher zwischen 210—250° siedet, sich theilweise in Naphtalin und Wasserstoff zu zersetzen scheint.

Obgleich Berthelot früher die Bildung des Benzols, eine Vereinigung von drei Molekülen Acetylen, nur beobachtete, wenn er Bromoform $CHBr_3$ durch glühendes Kupfer zersetzte, wenn sich also das Acetylen im Entstehungszustande befand, hat

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. 139, 272 und 141, 173.

er jedoch jetzt nachgewiesen, dass das Benzol in grosser Menge durch Condensation des freien Acetylens erhalten werden kann, wenn man es in einer gekrümmten Glocke bis zu einer der Schmelzhitze des Glases nahe liegenden Temperatur längere Zeit erhitzt. — Das Acetylen wäre hiernach also der eigentliche Erzeuger der aromatischen Reihen. Auch Schorlemmer (J. C.) beobachtete die Bildung polymerer Verbindungen aus den Gliedern der Acetylenreihe, als er die unter 120° siedende Steinkohlennaphta oder die Kohlenwasserstoffe Hexoylen oder Diallyl mit concentrirter Schwefelsäure behandelte.

Die Moleküle des Acetylen's verbinden sich beim Erhitzen nicht nur miteinander zu Verbindungen höherer Ordnung, sondern sie vereinigen sich auch mit den Molekülen anderer Kohlenwasserstoffe, namentlich solcher, welche noch freie Verwandtschaftseinheiten enthalten, so wie mit Wasserstoff.

Derartige Kohlenwasserstoffe erhielt Berthelot durch Erhitzen des Acetylen's mit Aetylen oder mit Benzol.

Im ersten Falle entsteht ein Gas von der Zusammensetzung C_4H_6, welches isomer ist mit dem Crotonylen, im letzteren ein, in feinen Nadeln krystallisirender, Kohlenwasserstoff.

Diese Eigenschaft des Acetylen's wird uns ge-

wiss bald Aufklärung verschaffen über die Produkte der trockenen Destillation und über die bei hohen Temperaturen vor sich gehenden Reactionen; ausserdem eröffnet sie der Synthese einen ganz neuen Weg, indem sie zeigt, dass die wasserstoffhaltigen Körper durch directe Affinität bei einer Temperatur, welche Berthelot auf 600– 700° schätzt, auf einander einwirken können.

Berthelot ist der Ansicht, dass alle Kohlenwasserstoffe aus den einfachsten von allen, nämlich CH_2 und C_2H_2 durch ihre successiven Condensationen und Verbindungen unter sich und mit Wasserstoff, im freien Zustande, oder im Entstehungsmoment gebildet werden können.

Einen Beitrag zur Kenntniss dieser interessanten Reihe von Kohlenwasserstoffen liefern meine im Folgenden beschriebenen Versuche, welche im academischen Laboratorium zu Greifswald auf Veranlassung des Herrn Professor Limpricht ausgeführt wurden. Ich kann nicht umhin, diesem meinem verehrten Lehrer für das Interesse, welches er sowohl an meiner Ausbildung im Allgemeinen, wie auch speciell an dieser Arbeit, genommen hat, hiermit meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Es gelang mir, den Kohlenwasserstoff C_7H_{12}, welchen ich als Oenanthyliden bezeichne, sowie eine Bromverbindung desselben darzustellen.

Vom Caprylenbromür ausgehend, erhielt ich durch Einwirkung von weingeistigem Kali das Bromcaprylen und daraus den Kohlenwasserstoff C_8H_{14}, welchen ich als Capryliden bezeichne. Die aus demselben dargestellte Bromverbindung lieferte ebenfalls, mit weingeistigem Kali behandelt, ein neues Zersetzungsprodukt.

Anm. In dieser Abhandlung sind die neuen Atomgewichte $C = 12$, $O = 16$ angewandt.

I.

Einwirkung von weingeistigem Kali auf Oenanthylenchlorür.

Das zu diesen Versuchen angewandte Oenanthylenchlorür wurde durch Zersetzung von Oenanthol mit Phosphorchlorid dargestellt und das zwischen 186—190° siedende zur Untersuchung genommen. Es wurde mit dem doppelten Volumen einer concentrirten weingeistigen Kalilösung in einer Retorte am umgekehrten Liebig'schen Kühler 12 Stunden gekocht, dann mit Wasser versetzt, das sich abscheidende Oel gesammelt, wieder auf die oben angegebene Weise behandelt und diese Operation so oft wiederholt, als sich noch merkliche Mengen von Chlorkalium absetzten, was nach 4—5 Tagen nicht mehr der Fall war.

Das Oel wurde darauf mit dem doppelten Volumen von weingeistigem Kali in zugeschmolzenen Röhren auf 150° erhitzt; nach 12stündigem Erhitzen der Inhalt mit Wasser vermischt und das abgeschiedene Oel noch 5—6 Mal auf gleiche Weise behandelt. Endlich wurde es mit Chlorcalcium entwässert und mit eingesenktem Thermometer destillirt, wobei nur der unter 120° siedende Theil zurückgestellt, der höher siedende dagegen den oben beschriebenen Operationen wiederholt unterworfen wurde.

Die nun folgende fractionirte Destillation des unter 120° Siedenden ist im höchsten Grade zeitraubend und bei dem leichten Verdampfen der Flüssigkeit mit so grossem Verlust an Material verknüpft, dass, wenn man nicht grosse Quantitäten in Arbeit nimmt, es fast unmöglich ist, den Kohlenwasserstoff rein darzustellen. Das bei 106—108° Siedende wurde als reines Oenanthyliden angesehen.

Das Oenanthyliden C_7H_{12} ist ein wasserhelles, leicht flüssiges Liquidum, intensiv lauchartig riechend, leichter als Wasser und zwischen 106—108° siedend. Es verflüchtigt sich jedoch schon schnell bei gewöhnlicher Temperatur.

Die Analyse gab folgende Resultate:

I. 0,168 Gr. gaben bei der Verbrennung mit

Kupferoxyd 0,54 Gr. Kohlensäure und 0,182 Gr. Wasser, entsprechend 0,14721 C und 0,0202 H = 87,5% C und 12,0% H.

II. 0,151 Gr. gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,4855 Gr. Kohlensäure und 0,1675 Gr. Wasser, entsprechend 0,132272 C und 0,01811 H = 87,6 % C und 12,3 % H.

Die gefundenen Zahlen entsprechen den für die Formel C_7H_{12} berechneten Werthen in folgender Weise:

	berechnet	gefunden	
		I	II
C_7	87,5	87,5	87,6
H_{12}	12,5	12,0	12,3
	100		

Durch Erhitzen mit Natriumalkoholat im verschlossenen Rohr auf 150° überzeugte ich mich, dass der zu niedrig gefundene Wasserstoff durch einen geringen Gehalt des Kohlenwasserstoffs an Chloroenanthylen bedingt sei.

Das Oenanthyliden ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, es brennt mit stark russender Flamme. Brom wirkt heftig auf dasselbe ein unter Bildung von $C_7H_{12}Br_2$.

Da mir die Reindarstellung dieser Verbindung nicht gelang, so behandelte ich den Kohlenwasser-

stoff so lange mit überschüssigem Brom, als noch Entwicklung von Bromwasserstoffsäure entstand.

Das so erhaltene Produkt wurde mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, mit Wasser gewaschen, in Aether gelöst und mit Chlorcalcium entwässert. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb ein gelbliches Oel, welches die Zusammensetzung $C_7H_{10}Br_4$ besass, zurück.

Die Analyse gab folgende Resultate:

I. 0,224 Gr. gaben mit Kalk geglüht 0,406 AgBr = 0,1725 Br = 77,0 % Br.

II. 0,325 Gr. gaben mit Kalk geglüht 0,586 AgBr = 0,24829 Br = 76 % Br.

III. 0,3015 Gr. gaben mit Kupferoxyd [1]) verbrannt 0,223 Gr. Kohlensäure und 0,081 Gr. Wasser, entsprechend 0,060818 C und 0,009 H = 2,9 % H und 20,17 % C.

Diese Zahlen entsprechen den für die Formel $C_7H_{10}Br_4$ berechneten Werthen in folgender Weise:

	berechnet	gefunden		
		I	II	III
C_6	20,3	—	—	20,17
H_{10}	2,4	—	—	2,9
Br_4	77,3	77,0	76,8	—
	100			

[1]) Selbstverständlich wurde bei der Analyse Cl und Br haltiger Substanzen metallisches Kupfer vorgelegt.

Es ist ein fenchelartig riechendes Oel, welches schwerer als Wasser und nicht unzersetzt destillirbar ist. Es ist leicht löslich in Aether und Benzol, schwerer in Weingeist. Natrium wirkt in der Kälte nicht darauf ein, beim Erwärmen jedoch so heftig, dass Entzündung eintritt. In Benzol gelöst, ist die Einwirkung nicht so stürmisch. Weingeistiges Kali zersetzt es beim Kochen nur langsam unter Abscheidung von Bromkalium; auf Zusatz von Wasser fällt dann ein schwach lauchartig riechendes Oel.

II.

Einwirkung von weingeistigem Kali auf Caprylenbromür.

Caprylen verbindet sich direkt mit Brom zu der Verbindung $C_8 H_{16} Br_2$. Zur Darstellung derselben verfährt man am zweckmässigsten folgendermassen:

Mittelst eines zu einer feinen Spitze ausgezogenen Hebers lässt man das Brom auf den Boden einer fortwährend geschüttelten Flasche fliessen, in welcher sich das Caprylen mit Wasser befindet und kühlt zur Mässigung der Einwirkung von Aussen mit Wasser. Ist alles Caprylen zu Boden gesunken, so bringt man noch einen Ueberschuss von Brom hinzu, lässt den Kolben unter häufigem Umschütteln 12 Stunden stehen, wäscht mit sehr ver-

dünnter Natronlauge, dann mit Wasser und trocknet mit Chlorcalcium. Es ist wichtig, die Natronlauge sehr verdünnt anzuwenden, da leicht eine Zersetzung des Caprylenbromürs erfolgt.

Das Caprylenbromür $C_8H_{16}Br_2$ ist eine farblose, angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit, schwerer als Wasser, nicht unzersetzt destillirbar, sondern schon bei 150° unter Bromwasserstoffentwicklung Kohle abscheidend. In Aether und Benzol ist sie leicht, in Weingeist schwerer löslich.

Die Analyse gab folgende Resultate:

0,19 Gr. gaben mit Kalk geglüht 0,264 AgBr = 0,1125 Br = 59,1 % Br.

0,324 Gr. gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,417 Gr. Kohlensäure und 0,1765 Gr. Wasser, entsprechend 0,11372 C und 0,01961 H = 35,1 % C und 6,0 % H.

Die gefundenen Werthe stimmen mit der Formel $C_8H_{16}Br_2$ folgendermassen:

	berechnet	gefunden
C_8	35,2	35,1
H_{16}	5,9	6,0
Br_2	58,9	59,1
	100	

Natrium wirkt in der Kälte kaum ein, beim Erwärmen findet plötzlich heftige Reaction unter

Abscheidung von Bromnatrium statt. Mit weingeistigem Ammoniak 12 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt, bildete sich Bromammonium und ein widerlich riechendes Oel, welches noch 28,7 % Br enthielt.

Weingeistiges Kali wirkt schon in der Kälte sehr energisch unter Bildung von Bromcaprylen und Bromkalium ein.

Bromcaprylen.

$C_8H_{15}Br$.

Das Caprylenbromür wird in einem Kolben so lange mit einer concentrirten alkoholischen Kalilösung vermischt, als noch Abscheidung von KaBr erfolgt, das mit Wasser abgeschiedene Oel dann in einem Kolben am umgekehrten Kühler mit weingeistigem Kali so lange gekocht, bis das Volumen des Bromkaliums nicht mehr zuzunehmen scheint, wieder mit Wasser die Verbindung abgeschieden und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium der fractionirten Destillation unterworfen. Eine geringe Menge geht unter 150° über, das meiste zwischen 175—192°, während darüber schon ziemlich starke Verkohlung eintritt.

Aus dem zwischen 175—192° siedenden Theil erhält man schliesslich das bei 185° constant siedende Bromcaprylen.

Die Analyse gab folgende Resultate:

0,240 Gr. gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,4395 Gr. Kohlensäure und 0,177 Gr. Wasser, entsprechend 0,120272 C und 0,01955 H 50,1 % C und 8,1 % H.

0,2425 Gr. gaben mit Kalk geglüht 0,240 AgBr, entsprechend 0,1027276 Br = 42,1 % Br.

Die gefundenen Werthe stimmen mit den für die Formel $C_8H_{15}Br$ berechneten Procenten überein:

	berechnet	gefunden
C_8	50,2	50,1
H_{15}	7,9	8,1
Br	41,9	42,1
	100	

Das Bromcaprylen ist eine schwach lauchartig riechende Flüssigkeit, welche wenig schwerer als Wasser ist und bei 185° siedet. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Natrium wirkt in der Kälte nicht ein, beim Erwärmen findet plötzliche Reaction unter Abscheidung von Bromnatrium statt. Weingeistiges Kali wirkt erst bei anhaltendem Kochen auf dasselbe ein. Brom, vorsichtig zu der gut gekühlten Verbindung gebracht, bildet ein

süsslich riechendes Oel von der Zusammensetzung $C_8H_{15}Br_3$.

Die Analyse gab folgende Resultate:

I. 0,297 Gr. mit Kalk geglüht gaben 0,48 AgBr = 0,204262 Br = 68,6 % Br.

II. 0,318 Gr. mit Kalk geglüht gaben 0,512 AgBr = 0,217893 Br = 68,5 % Br.

Die Formel $C_8H_{15}Br_3$ verlangt 68,4 % Br. Lässt man überschüssiges Br im Sonnenlicht darauf einwirken, so bildet sich $C_8H_{14}Br_4$.

Capryliden.

C_8H_{14}.

Die Zersetzung des Bromcaprylens in diesen Kohlenwasserstoff und Bromwasserstoffsäure geht schon bei anhaltendem Kochen desselben mit weingeistigem Kali vor sich; leichter jedoch beim Erhitzen im verschlossenen Rohr auf 130°. Man setzt das Erhitzen so lange fort, bis das durch Zusatz von Wasser abgeschiedene und mit Chlorcalcium entwässerte Oel unter 145° überdestillirt. Durch wiederholte fractionirte Destillationen desselben gelangt man schliesslich zu einer bei 133—134° constant siedenden Flüssigkeit.

Die Analyse gab folgende Resultate:

I. 0,094 Gr. gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,298 Gr. Kohlensäure und 0,110 Gr. Wasser, entsprechend 0,081222 C und 0,01222 H = 87,15 % C und 13,0 % H.

II. 0,112 Gr. gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,358 Gr. Kohlensäure und 0,130 Gr. Wasser, entsprechend 0,097636 C und 0,01444 H = 87,1 % C und 12,9 % H.

Die erhaltenen Zahlen stimmen mit der Formel C_8H_{14} in folgender Weise überein:

	berechnet	gefunden	
		I	II
C_8	87,2	87,15	87,1
H_{14}	12,8	13,0	12,9
	100		

Das Capryliden ist ein farbloses, schwach lauchartig riechendes Liquidum, welches leichter als Wasser ist und bei 134° siedet.

Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Brom wirkt heftig ein unter Bildung von $C_8H_{14}Br_4$.

Zur Darstellung dieser Verbindung verfährt man am bequemsten wie beim Caprylenbromür. Man bringt das Brom mittelst eines zu einer feinen Spitze ausgezogenen Hebers auf den Boden eines fortwährend geschüttelten Kolbens, in welchem sich das Capryliden mit Wasser befindet. Ist alles Capryliden zu Boden gesunken, so setzt man noch einen Ueberschuss von Brom hinzu, lässt den Kolben

unter häufigem Umschütteln 12 Stunden stehen, wäscht mit verdünnter Natronlauge, dann mit Wasser und trocknet das in Aether gelöste Oel mit Chlorcalcium.

Wie schon oben erwähnt, braucht man, um diese Verbindung zu erhalten, nicht vom Capryliden auszugehen, sondern kann das durch Zersetzen von Caprylenbromür mit weingeistigem Kali entstehende Gemenge von Bromcaprylen und Capryliden, welches unter 180° siedet, direkt mit überschüssigem Brom behandeln.

Das nach dem Verdunsten des Aethers bleibende Oel gab bei der Analyse folgende Resultate:

I. 0,1555 Gr. gaben nach dem Glühen mit Kalk 0,272 AgBr, entsprechend 0,115744 Br 74,4 % Br.

II. 0,213 Gr. gaben nach dem Glühen mit Kalk 0,375 AgBr, entsprechend 0,159574 Br 74,7 % Br.

III. 0,294 Gr. gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,2375 Gr. Kohlensäure und 0,0945 Gr. Wasser, entsprechend 0,064772 C und 0,010555 H = 22,0 % C und 3,28 % H.

Die erhaltenen Zahlen stimmen mit den für die

Formel $C_8H_{14}Br_4$ berechneten Werthen in folgender Weise:

	berechnet	gefunden		
		I	II	III
C_8	22,4	—	—	22,0
H_{14}	3,2	—	—	3,28
Br_4	74,4	74,4	74,7	—
	100			

Das Caprylidenbromür ist ein farbloses, angenehm fruchtartig riechendes Oel, welches nicht unzersetzt destillirbar ist. Es ist leicht löslich in Aether und Benzol, schwerer in Weingeist. Natrium wirkt auf eine Lösung in Benzol in der Kälte nicht, beim Erhitzen aber ziemlich heftig ein.

In der Hoffnung, den Kohlenwasserstoff C_8H_{10} zu erhalten, studirte ich die Einwirkung von weingeistigem Kali auf Caprylidenbromür.

Dasselbe wurde in einer Retorte am umgedrehten Liebig'schen Kühler mit einem Ueberschuss von weingeistigem Kali erwärmt.

Die Einwirkung erfolgt ganz plötzlich, weshalb es gerathen ist, zur Zeit nur kleine Portionen anzuwenden. Das durch Zusatz von Wasser abgeschiedene Oel wurde darauf noch 6 Stunden mit wein-

geistigem Kali gekocht, wieder mit Wasser gefällt, mit Chlorcalcium entwässert und mit eingesenktem Thermometer destillirt.

Nachdem unter 190° nur ein geringer Theil überdestillirt war, stieg das Thermometer allmälig bis auf 235°, alsdann schäumte die Masse stark auf und nach dem Erkalten war fast die Hälfte des Retorteninhalts als ein theerartiges Produkt zurückgeblieben, welches ich nicht weiter untersucht habe.

Aus dem zwischen 190—235° siedenden Theil erhielt ich durch fractionirte Destillation eine zwischen 203—205° siedende Flüssigkeit, welche die Zusammensetzung $C_8H_{11}Br$ besitzt.

Die Analyse gab folgende Resultate:

I. 0,2505 Gr. gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,472 Gr. Kohlensäure und 0,143 Gr. Wasser, entsprechend 0,128636 C und 0,015866 H = 51,3 % C und 6,3 % H.

II. 0,201 Gr. gaben mit Kalk geglüht 0,2 AgBr, entsprechend 0,085106 Br 42,3 % Br.

III. 0,217 Gr. gaben mit Kalk geglüht 0,217 AgBr, entsprechend 0,09234 Br 42,5 % Br.

Die gefundenen Zahlen stimmen mit der Formel $C_8H_{11}Br$ in folgender Weise:

	berechnet	gefunden		
		I	II	III
C_8	51,3	51,3	—	—
H_{11}	5,9	6,3		—
Br	42,8	—	42,3	42,5
	100			

Es ist eine stark lauchartig riechende Flüssigkeit, welche wenig schwerer als Wasser ist und bei 203—205° siedet.

Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Natrium wirkt in der Kälte nicht, beim Erwärmen jedoch heftig darauf ein. In Benzol gelöst ist die Einwirkung dieselbe. Brom wirkt heftig darauf ein unter Entwicklung von Bromwasserstoff. Das erhaltene angenehm ätherisch riechende Oel scheint die Zusammensetzung $C_8H_{10}Br_3$ zu besitzen.

0.205 Gr. gaben mit Kalk geglüht 0,378 Ag Br = 0,16089 Br 68,4% Br.

Die Formel $C_8H_{10}Br_3$ verlangt 69,3% Br.

Der zu niedrig gefundene Bromgehalt erklärt sich durch die leichte Zersetzbarkeit der Verbindung beim Stehen unter Abscheidung von Brom.

Es gelang mir nicht, aus dem unter 190° siedenden Theil den Kohlenwasserstoff C_8H_{10} abzuscheiden, da mein Material nicht ausreichte. Ein zwischen 150—160° siedendes Produkt ergab bei der Brombestimmung 9,3 % Br. Ebenso war ich nicht im Stande, aus dem über 205° siedenden Theil einen constant siedenden Körper abzuscheiden, da bei jeder Destillation schon eine erhebliche Zersetzung stattfand.

Schliesslich möge hier eine Tabelle der bis jetzt bekannten Glieder der Acethylenreihe Platz finden, aus welcher hervorzugehen scheint, dass die Siedepunktsdifferenz für die Zusammensetzungsdifferenz von CH_2 keine constante Zahl ist.

Acetylenreihe.

$\mathrm{C_n H_{2n-2}}$.

Namen der Kohlenwasserstoffe	Formel	Siedepunkte (beobachtet)	
Acetylen	$\mathrm{C_2 H_2}$	bei gew. Temperatur gasförmig	Berthelot
Allylen	$\mathrm{C_3 H_4}$	bei gew. Temperatur gasförmig	Sawitsch
Crotonylen	$\mathrm{C_4 H_6}$	18°	Caventou
Valerylen	$\mathrm{C_5 H_8}$	44—46°	Reboul
Hexoylen	$\mathrm{C_6 H_{10}}$	80—85°	Caventou
Oenanthyliden	$\mathrm{C_7 H_{12}}$	106—108°	Rubien
Capryliden	$\mathrm{C_8 H_{14}}$	133—134°	Rubien
.	.	.	.
Rutylen	$\mathrm{C_{10} H_{18}}$	150°	Bauer
.	.	.	.
.	.	.	.
Benylen	$\mathrm{C_{15} H_{28}}$	230—240°	Bauer